



FI 0001069558

(12) PATENTIJULKAIKU
PATENTSKRIFT

(10) FI 106955 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.05.2001

(51) Kv.Ik.7 - Int.Ik.7

C07C 9/21, C10L 1/06, 1/18 // C07C 2/28, 43/04

(21) Patentihakemus - Patentansökaning

982250

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

16.10.1998

(24) Alkupäivä - Löpdag

16.10.1998

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

17.04.2000

SUOMI - FINLAND
(FI)PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •Fortum Oil and Gas Oy, PL 100, 00048 Fortum, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksiä - Uppfinnare

1 •Aittamaa, Juhani, Parikkalantie 22, 00920 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Jakkula, Juha, Loitsutie 37, 04230 Kerava, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Lindqvist, Petri, Rauhankatu 19 A 18, 01600 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Koskinen, Matti, Portimopolku 3 B 23, 00800 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

5 •Linnekoski, Juha, Metsäkuja 5 E 9, 05460 Hyvinkää, SUOMI - FINLAND, (FI)

6 •Krause, Outi, Smedsimportti 1 B, 02700 Kauniainen, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä Iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetysyötföstä
Förfarande för framställning av isoktan från en inmatning av isobutenhaltigt kolväte

(56) Viitejulkaisut - Anfördta publikationer

US A 4447668 (C07C 1/00), WO A 93/13043 (C07C 41/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee menetelmää iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetysyötföstä sekä hiilivetyseoksen ja poltoaineekomponentin koostumusta. Menetelmän mukaan hiilivetysyötfö saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa oksygenaatin läsnäollessa sellaisissa olosuhteissa, joissa ainakin osa isobuteenista dimeroituu di-isobuteeniksi ja muodostunut di-isobuteeni otetaan talteen ja hydrataan iso-oktaaniksi. Keksinnön mukaan isobuteeni dimeroidaan ainakin yhdestä reaktiovyöhykkeestä ja ainakin yhdestä tislausvyöhykkeestä koostuvan järjestelmän reaktiovyöhykkeessä. Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislausvyöhykkeeseen, jossa di-isobuteeni erotetaan poistesta ja tislausvyöhykkeestä otetaan oksygenaattia tai reaktiotuotetta sisältävä virta, joka palautetaan dimerointiin. Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan tunnuttua teknikkaa pienemmällä alkoholin syötlöllä dimeeriselektiivisempi prosessi.

Denna uppfinning avser ett förfarande för framställning av isoktan från en inmatning som innehåller isobuten, samt en sammansättning av en kolvätesblandning och en bränslekomponent. Enligt förfarandet kontaktas kolvätesinmatningen med en sur katalysator i närväro av ett oxygenat under sådana förhållanden, i vilka åtminstone en del av isobutenen dimeriseras till di-isobuten, och den bildade di-isobutenen återvinnas och hydreras till iso-oktan. Enligt uppfinningen dimeriseras isobutenen i en reaktionszon i ett system som innehåller åtminstone en reaktionszon och en destilleringszon. Effluten från reaktionszonens förs till destilleringszonens, där di-isobuten separeras från effluten och från destilleringszonens uttas en ström, som innehåller oxygenat eller reaktionsprodukt, och som cirkuleras tillbaka till dimerisering. Med processen enligt uppfinningen erhålls en mera dimeriselektiv process med en mindre inmatning av alkohol än i känd teknik.

Menetelmä iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteeni-pitoisesta hiilivetytööstä

Esillä oleva hakemus koskee menetelmää iso-oktaanin valmistamiseksi. Etenkin keksinnön kohteenä on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä iso-oktaanin

5 valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetytööstä.

Tällaisen menetelmän mukaan isobuteenipitoinen hiilivetytööttö saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa oksygenaatin läsnäollessa, jolloin ainakin osa isobuteenista dimeroituu iso-okteeniksi, joka hydrataan edelleen iso-oktaaniksi.

10

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 27 mukaista uutta hiilivetykoostumusta sekä patenttivaatimuksen 28 mukaista polttoaineiden polttoaineekomponenttia.

15

Moottoripolttoaineiden oktaanilukua pyritään nostamaan lisäämällä siihen komponentteja, joilla on korkea oktaaniluku. Tällainen on esimerkiksi MTBE. Vaihtoehtoisia komponentteja ovat C₄-alkylaatti ja isomeraatit. Alkylaatti valmistetaan tyypillisesti alkyloimalla isobutaania ja isobuteenia, jolloin saadaan trimetyylipentaaneja ja dimetyyliheksaaneja. Dimeroimalla isobuteenia iso-okteeniksi ja hydraamalla se edelleen iso-oktaaniksi voidaan valmistaa alkylaattia vastaavaa tai sitä parempaa komponenttia. Iso-oktaanin oktaaniluvut (RON ja MON) ovat määritelmän mukaan 100. Menetelmä soveltuu myös isobuteenin ja n-buteenien tai vain n-buteenien dimerointiin. Tällöin saadaan erilaisten trimetyylipenteenien ja dimetyyliheksaanien seoksia. Niiden oktaaniluvut eivät ole yhtä korkeita kuin iso-oktaanin, mutta nekin soveltuvat bensiini-komponentteiksi.

25

Ennestään (EP-A-745576) tunnetaan prosessi, jossa valmistetaan yhtäaikaisesti MTBE:tä ja di-isobuteenia. Julkaisun mukaan syöttövirran alkoholin ja iso-olefinin moolisuhteentulee olla alle stoikiometrisen suhteen tai välillä 0,2 - 0,7. Mikäli suhde on yli 0,7, dimeeriä syntyy alle 10 paino-%. Moolisuhteentulosta riippuu syötön koostumuksesta ja käytettävästä alkoholista, metanolista tai etanolista. Julkaisussa todetaan, että dimeerien selektiivisyys paranee, kun moolisuuhdetta nostetaan, mutta dimeerien osuus tuotteesta pienenee. Toisin sanoen, dimeerisaantoa ei voida nostaa, koska trimeerien saanto kasvaa. Julkaisussa ei myöskään mainita mahdollisuudesta käyttää muita happea sisältäviä aineita vaimentamaan sivureaktioita.

Toinen tunnettu prosessi, jossa tuotetaan sekä C₄-oligomeereja että alkyyli-*t*-butyylieetteriä, on esitetty EP-hakemusjulkaisussa 0 048 893. Kyseisessä ratkaisussa käytetään korkeaa alkoholin ja isobuteenin syöttösuhdetta. Julkaisussa mainitaan mahdollisuudesta kierrättää tuotteita pidempien oligomeerien tuottamiseksi.

5

EP-hakemusjulkaisussa 0 082 316 on esitetty MTBE-prosessi, jossa tislauskolonnissa on sivureaktori. Sivureaktorin palautusvirta voidaan johtaa joko esireaktoreihin tai tislauskoloniin. Tässäkin tapauksessa metanolin ja isobuteenin suhde on lähellä stoikiometrista, ja sivureaktorikierron tarkoituksesta on kasvattaa isobuteenin konversiota MTBE:ksi.

10

On tunettua, että dimeroitaessa olefineja ioninvaihtohartsikatalyyteillä happea sisältävät molekyylit, kuten metanol, MTBE, TBA tai vesi, lisäävät dimeeriselektiivisyyttä ja vastaavasti pienentävät selektiivisyyttä trimeeriksi tai tetrameeriksi. Viittaamme siihen, mitä on esitetty US-patenttijulkaisuissa 4 375 576 ja 4 100 220. Sen sijaan tekniikan tasolla ei tunneta yhtään sellaista menetelmää, jolla voitaisiin vapaasti valita dimerointiyksikön tuotekoostumus ja valmistaa joko puhdasta dimeeriä tai dimeerin ja eetterin seos samassa yksikössä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksesta on poistaa tunnetun tekniikan rajoitukset ja saada 20 aikaan uudenlainen ratkaisu iso-oktaanin tuottamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetyöstöstä.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että isobuteeni dimeroidaan alkoholin tai muun oksygenaatin läsnäollessa ainakin yhdestä tislausvyöhykkeestä ja ainakin yhdestä reaktiovyöhykkeestä koostuvassa järjestelmässä. Reaktiovyöhykkeen jälkeisestä tislausvyöhykkeestä kierrätetään alkoholia, muuta oksygenaattia tai reaktiotuotetta tai näiden seosta sisältävä virta takaisin dimerointiin. Alkoholin tai muun oksygenaatin ja isobuteenin välinen moolisuhde pidetään reaktion aikana pienenä, jolloin dimeerien muodostuminen pysyy nopeana.

30

Keksinnön avulla tuotettava hiilivetykoostumus sisältää ainakin 85 paino-%, edullisesti 90 paino-% di-isobuteenia, 10 paino-% isobuteenin trimeereitä, alle 1 paino-% isobuteenin tetrameereitä, alle 2 paino-% MTBE:tä ja korkeintaan 1 paino-% muita hiilivetyjä. Hydraamalla tällainen seos saadaan bensiinikomponenttina käyttökelpoinen iso-

oktaanikoostumus.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

5

Keksinnön mukaiselle hiilivetykoostumukselle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 26 tunnusmerkkiosassa.

10 Keksinnön mukaiselle polttoaineiden polttoainekomponentille on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 27 tunnusmerkkiosassa.

15 Keksinnön avulla saavutetaan merkittäviä etuja. Esillä olevan keksinnön mukaan isobuteeni saadaan konvertoiduksi oligomeereikseen tai tertiääriseksi eetteriksi lähes täydellisesti. Lisäksi saadaan tunnettua tekniikkaa pienemmällä alkoholin syötöllä dimeeriselektiivi- sempi prosessi, joten tuotanto on selvästi tehokkaampaa kuin tunnetun tekniikan mukaisilla ratkaisuilla.

20 Keksinnön avulla isobuteenin konvertointilaitos, kuten MTBE:n tuotantoyksikkö, voidaan muuntaa dimerointi-yksiköksi ilman suuria kustannuksia. Kun käytetään oksygenaattina metanolia tämä tapahtuu muuttamalla päätlausyksikköä siten, että olosuhteissa, jossa dimeeriä syntyy, MTBE-rikas jae otetaan sivu-ulosottona kolonnista ja kierrätetään takaisin reaktoriosaan. MTBE toimii happipitoisena komponenttina ja hajoaa reaktorissa osittain metanoliksi ja isobuteeniksi. Kierrättämällä kaikki MTBE takaisin tuotetaan vain dimeeriä ja vain vähän trimeeriä ja raskaampia hiilivetyjä, kun taas ottamalla osa MTBE:stä talteen 25 joudutaan lisäämään tuorella metanolia jotta suotuisat olosuhteet dimerointiselektiivisyydelle säilyvät. Olosuhteet reaktorissa voidaan optimoida tilanteen mukaisesti. Tuotantoyksikön tuotelajia voidaan helposti vaihtaa. Näin saavutetaan täydellinen joustavuus markkinoiden mukaan ja nykyiset dehydraukseen perustuvat MTBE-kompleksit voidaan alhaisin investointikustannuksin muuttaa dimeerituotantoon.

30

Kierrätysvirran avulla saadaan lämpötila reaktorissa hieman alhaisemmaksi, sillä erittäin nopeasti lämpöä kehittävän eetterin muodostuminen on vähäisempää kuin tunnetussa tekniikassa, samoin kuin ei-toivotun dimetyylieetterin muodostuminenkin, koska metanolia

syötetään alun perin vähemmän.

Reaktionopeutta voidaan siten kasvattaa nostamalla lämpötilaa prosessissa. Erityisen edullista tämä on kun oksygenaattina käytetään TBA:ta.

5

Hydrattu tuoteseos on ominaisuuksiltaan perinteistä alkyloimalla saatua iso-oktaania parempaa, sillä tuoteseoksen trimetyylipentaaneista yli 65 paino-%, tyypillisesti yli 85 paino-% on 2,2,4-trimetyylipentaania, jolla on edullinen vaikutus bensiinin oktaanilukuun.

10 Perinteisessä alkylointiprosessissa käytetään erittäin happamia katalyyttejä. Olefinit reagoivat hapon kanssa, jolloin muodostuu punaöljyä. Punaöljy on happopitoista öljyä. Esillä olevassa keksinnössä prosessiin lisättävä alkoholi tai muu happipitoinen aine suojaa katalyyttiä.

15 Keksintöä ryhdytään seuraavassa tarkastelemaan lähemmin yksityiskohtaisen selityksen ja sovellutusesimerkkien avulla.

Kuviossa 1 on esitetty prosessikaavio sellaiselle perusratkaisulle, jossa tuoresyöttö ohjataan prosessiin esireaktorin kautta ja sivuvirta kierrätetään tislauskolonnista takaisin tuoresyöttöön,

20 kuviossa 2 on esitetty sama ratkaisu kuin kuviossa 1, mutta prosessiin on lisätty alkoholin talteenottoyksikkö,

25 kuviossa 3 on esitetty ratkaisu, jossa prosessissa on palautus tislauskolonnista esireaktoriin ja lisäksi vielä sivureaktorikierto,

30 kuviossa 4 on esitetty ratkaisu, jossa dimeerejä poistetaan jo varsin aikaisessa vaiheessa reaktioketjussa ja palautusvirta johdetaan tislauskolonneista takaisin tuoresyöttöön,

kuviossa 5 on esitetty kuvion 3 mukainen ratkaisu, jossa esireaktoreita on kaksi ja sivureaktoriin on yhdistetty tislauskoloni, jonka pohjatuote ohjataan tuoresyöttöön.

kuviossa 6 on esitetty ratkaisu, jossa tislauskolonneja on reaktoreiden jälkeen kaksi, joista molemmista palautetaan sivuvirta takaisin dimerointiin.

kuviossa 7 on esitetty kuvion 6 mukainen ratkaisu, jossa kuitenkin komponentit erotetaan toisessa järjestyksessä,

kuviossa 8 on esitetty ratkaisu, jossa erotus tapahtuu kolmessa tislauskolonnissa, joista kahdesta jälkimmäisestä ohjataan palautusvirta takaisin dimerointiin ja

kuviossa 9 on esitetty tunnetun tekniikan mukainen ratkaisu, jossa ei ole palautuskiertoa.

Keksinnön mukaisessa ratkaisussa hiilivetyyöttö yhdessä alkoholin tai muun oksygenaatin kanssa saatetaan kosketuksiin reaktiovyöhykkeessä katalyytin kanssa olosuhteissa, joissa 5 ainakin osa isobuteenista dimeroituu di-isobuteeniksi. Reaktiossa muodostuu pienehköjä määriä muitakin oligomeereja (isobuteenin) trimererejä tai tetrameerejä. Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislaukseen, jossa pääosa dimeeristä erotetaan. Tislauksesta palautetaan reaktioon sivu-ulosottovirta, joka sisältää alkoholia, muuta 10 oksygenaattia tai reaktiotuotetta. Sivuvirran avulla kasvatetaan isobuteenin konversiota ja lisätään dimeerin tuotantoa.

Keksinnön mukaisen prosessin hiilivetyyöttönen käytetään iso-olefinipitoista hiilivetyseosta, joka sisältää ainakin noin 10 paino-%, edullisesti ainakin noin 20 paino-% isobuteenia. Syöttö voi koostua puhtaasta isobuteenista, mutta käytännössä saatavilla on 15 öljynjalostuksen C_4 -pohjaisia hiilivetyfraktioita. Edullisen sovelluksen mukaan syöttö käsittää isobutaanin dehydrauksesta saatavan jakeen. Tällöin syöttö sisältää pääasiallisesti isobuteenia ja isobutaania sekä mahdollisesti pieniä määriä C_3 - ja C_{5+} -hiilivetyjä. Tyypillinen syötön koostumus on pääkomponenttien osalta 40 - 60 p-% isobuteenia ja 60 - 40 p-% isobutaania, yleensä isobuteenia on 5 - 20 % vähemmän kuin isobutaania, 20 jolloin niiden suhde on noin 4:6...5:5,5. Esimerkkinä isobutaanin dehydraus-jakeesta esitettäköön seuraava koostumus: 45 p-% isobuteenia, 50 p-% isobutaania ja muita inerttejä C_4 hiilivetyjä sekä yhteenä noin 5 p-% C_3 - hiilivetyjä ja C_{5+} - ja raskaampia hiilivetyjä.

25 Isobutaanin dehydrauksen tuotteen korkean isobuteenipitoisuuden ansioista inerttien hiilivetyjen määrität kierrätysvirroissa jäävät kohtalaisen pieniksi. Dehydrausfraktio soveltuu erittäin hyvin korkean dimeeripitoisuuden omaavan tuoteseoksen valmistukseen.

Seuraavat syötöt ovat myös mahdollisia: FCC:n, TCC:n, DCC:n tai RCC:n C_4 -jakeet, 30 FCC-bensiini, kevyt FCC-bensiini, pyrolyysi- C_5 - bensiini, TCC-bensiini, RCC- ja Coker-bensiini. Näistä FCC, RCC ja TCC ovat edullisia, koska hiilivetyjakeita voidaan käyttää sellaisinaan, mahdollisesti raskaampien jakeiden (C_{8+}) poistamisen jälkeen. FCC:n tuotekoostumukseen sisältyy yleensä 10 - 50 p-% isobuteenia, 20 - 70 p-% 1- ja 2-

buteeneja sekä noin 5 – 40 p-% butaaneja. Esimerkkinä voidaan esittää tyypillinen FCC-seos, jossa on noin 30 p-% isobuteenia, noin 17 p-% 1-buteenia, noin 33 % 2-buteeneja sekä noin 20 % butaaneja. Syötöksi soveltuu myös kemikaaleista valmistettu isobuteeni.

5 Mikäli konvertoidaan keksinnön mukaisesti myös n-buteeneja, on edullista isomeroida ne ensin selektiivisesti 2-buteeniksi mahdollisimman suurelta osin. Tällöin on edullista lisätä laitteistoon erillinen sivukiertoreaktori. Tässä reaktorissa on dimeroinnin konversion nostamiseksi sopivimmin korkeampi lämpötila kuin esi- tai kiertoreaktorissa.

10 FCC ja vastaavat hiilivetyvirrat soveltuват käytettäviksi esim. tapauksissa, joissa tavanomaisella MTBE-yksiköllä halutaan tuottaa di-isobuteenia ja MTBE:tä sisältävää tuoteseosta.

15 Prosessiin syötetään hiilivedyn lisäksi happea sisältävää ainetta (oksygenaattia), joka lisää dimeeriselektiivisyyttä, jolloin vastaavasti tri- ja tetrameerien osuus isobuteenin oligomeereista pienenee. Niinpä dimeerien osuus muodostuvista isobuteenin oligomeereista on tyypillisesti ainakin 80 %. Happea sisältävä (ja alkoholia muodostava) aine syötetään joko tuoresyötön yhteydessä, tuotevirran mukana tai suoraan reaktiovyöhykkeeseen. Tällaisena aineena käytetään keksinnön mukaan vettä, eetteriä tai alkoholia, edullisimmin 20 C_1-C_5 -alkoholia (esim. metanolia, etanolia, isopropanolia, *t*-butanolia). Alkoholi suojaaa katalyyttiä estämällä sen myrkyttymisen ja suurten molekyylien muodostumisen, sillä tri- ja tetrameerista muodostuvat raskaammat komponentit tukkivat katalyytin. Alkoholin ja isobuteenin välinen moolisuhde syötössä on stoikiometrista suhdetta pienempi, edullista on pitää suhde pienempänä kuin 0,2.

25 Yhden vaihtoehdon mukaan käytetään alkoholia, joka reagoi isobuteenin kanssa. Näitä alkoholeja ovat mm. metanolia ja etanolia. Metanolin tai etanolin ja isobuteenin reaktiosta saadaan eetterien ja dimeerien seoksia.

30 Keksinnön mukaan käytetään hapanta katalyyttiä. Edullisesti käytetään ioninvaihtohartsia, esim. samankaltaisia ioninvaihtohartsikatalyytteja kuin eetteröintiin. Katalyytteinä voidaan kuitenkin myös käyttää zeoliittejä ja muita epäorgaanisia katalyyttejä. Näin ollen hartsi voi sisältää sulfonisia happoryhmiä ja se voidaan valmistaa polymeroimalla tai

kopolymeroimalla aromaattisia vinyliyhdisteitä, minkä jälkeen suoritetaan sulfonointi. Esimerkkeinä polymeerien tai kopolymeerien valmistukseen sopivista aromaattisista vinyliyhdisteistä mainittakoon seuraavat: styreeni, vinyyltolueeni, vinyylinaftaleeni, vinylietyylibentseeni, metylistyreeni, vinylikloori-bentseeni ja vinyliksyleeni. Hapan 5 kationinvaihtohartsi sisältää tyypillisesti noin 1,3...1,9 sulfoniapporyhmää per aromaattinen ryhmä. Edullisia hartseja ovat ne, jotka pohjautuvat aromaattisten monovinyliyhdisteiden ja aromaattisten polyvinyli-yhdis-teiden, etenkin divinyliyhdisteiden, kopolymeereihin, joissa polyvinylibentseenin pitoi-suus on noin 1...20 paino-% kopolymeerista. Ioninvaihtohartsin raekoko on edullisesti noin 0,15...1 mm.

10

Edellä mainittujen hartsien lisäksi voidaan käyttää perfluorisulfoniappohartseja, jotka koostuvaat sulfonyylifluorivinylietyylin ja fluorihiiili-yhdisteiden kopolymeereistä.

15

Kaupallisesti on saatavissa useita tarkoitukseen sopivia ionivaihtohartseja, esimerkiksi Amberlyst 15.

Katalyytin konsentraatio on yleensä 0,01 – 20 %, edullisesti noin 0,1 – 10 % käsiteltävän nesteseoksen painosta.

20

Reaktiovyöhykkeen lämpötila on yleisesti 50 – 120 °C. Korottamalla reaktiolämpötilaa reaktion aikana dimeerien muodostumista voidaan edistää. Toisaalta voidaan laskemalla lämpötilaa reaktion aikana tuottaa enemmän iso-oktaanin ja tertiäärisen butyylieetterin seosta.

25

Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislausvyöhykkeeseen, jossa eri komponentit erotetaan toisistaan. Tislausvyöhykkeestä otetaan sivuvirta, joka sisältää alkoholia tai eetteriä tai niiden seosta. Jos käytetään alkoholia, joka ei reagoi isobuteenin kanssa (kuten TBA:ta), on sivuvirran koostumus lähes puhdasta alkoholia. Jos taas käytetään isobuteenin kanssa reagoivaa alkoholia (kuten metanolia), voi sivuvirrassa olla sekä alkoholia että eetteriä.

30

Eetteriä sivuvirrassa on tyypillisesti korkeintaan 80 paino-%.

Sivuvirta otetaan tavallisesti syöttöpohjaa ylemmältä pohjalta. Sivuvirta palautetaan dimerointiin. Palautusvirran määrää voi vaihdella samoin kuin paikkaa, johon se ohjataan

(esimerkiksi joko reaktiovyöhykkeeseen tai tuoresyöttöön). Palautuksen massavirta on tyypillisesti 0,01...10-kertainen, edullisimmin 1...5-kertainen suhteessa isobuteenipitoisen hiilivedyn tuoresyöttöön.

5 Tislausvyöhykkeen pohjatuotteena saadaan isobuteenin oligomeerejä (dimeerejä ja trimeerejä) sisältävä virta. Dimeerien massan suhde trimeerien massaan on esim. 99:1...80:20.

Tuotteenaa saatavan virran koostumus vaihtelee prosessin ajoparametrien sekä 10 lähtöaineekoostumuksen mukaan. Kun pyritään tuottamaan pääasiassa isobuteenin dimeerejä, niitä on tuotevirrassa tyypillisesti ainakin 85 paino-%, sopivimmin ainakin 90 paino-%. Muita komponentteja tuotevirrassa on tyypillisesti alle 2 paino-%, sopivimmin alle 1 paino-% MTBE:tä, korkeintaan 10 paino-%, sopivimmin korkeintaan 8 paino-% isobuteenin trimeerejä, alle 1 paino-%, sopivimmin alle 0,2 paino-% isobuteenin 15 terameerejä ja alle 1 paino-%, sopivimmin alle 0,1 paino-% muita hiilivetyjä.

Tavoitellusta koostumuksesta riippumatta prosessissa muodostuneessa hiilivetyseoksessa 20 dimeerien osuuden muodostavat kuitenkin suurimmaksi osaksi (65-100 paino-%, tyypillisesti 85-100 paino-%, edullisimmin 95-100 paino-%) 2,4,4-trimetyyliipenteenit (2,4,4-TMP). Kun tuotevirta hydrataan, saadaan iso-oktaania (2,2,4-TMP) sisältävä seos, jossa muiden trimetyyliipentaanien (esim. 2,3,4-TMP) samoin kuin dimetyyliheksaanien osuus jää erittäin pieneksi. Nämä polttoaineekomponentin oktaaniluku (RON) on korkea, tyypillisesti ainakin 95, sopivimmin noin 98-100.

25 Keksintö toteutetaan esim. MTBE-yksikössä, joka käsitteää reaktiovyöhykkeen, jossa syöttö saatetaan kosketuksiin kiinteään kerrokseen järjestetyn katalyytin kanssa. Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislausvyöhykkeeseen, jossa komponentit erotetaan toisistaan.

30 Tämän hakemuksen yhteydessä tarkoitetaan termillä "tislausvyöhyke" yhdestä tai useammasta tislauskolonnista koostuvaa tislausjärjestelmää. Tällöin kolonnit kytetään edullisesti sarjaan. Tislauskolonniin syöttöpohja voidaan valita kunkin järjestelmään kuuluvan kolonnin osalta prosessin kannalta edullisimmaksi. Samoin sekä mahdollisten sivu-ulos-ottojen että poistettavien ja jatkokäsiteltävien virtojen ottopohjat voidaan valita jokaiselle

erikseen.

Termin "reaktiovyöhyke" käsittää ainakin yhden (tyypillisesti kaksi tai kolme) reaktorin.

5 Esillä olevan keksinnön mukaisessa ratkaisussa reaktori voi olla esimerkiksi moniputkireaktori, jossa putket on täytetty katalyytillä. Muita mahdollisia reaktoreita ovat esim. putkireaktori, kiehutusreaktori, kiintokerrosreaktori ja leijupetireaktori. Edullisesti käytetään reaktoria, jossa katalyytti on sijoitettu useaan kerrokseen ja näiden välissä on jäähdytys. Tuotannon optimoimiseksi reaktoreita voidaan operoida eri lämpötiloissa.

10 10 Edullisesti ainakin yhdessä reaktorissa on jäähdytyskierto. Esimerkiksi moniputkireaktorin putkia voidaan jäähdyttää. Toinen esimerkki soveltuvasta reaktorista on kiintokerrosreaktorin ja jäähdyttimen yhdistelmä, jossa osa reaktorin ulostulosta voidaan kierrätää takaisin reaktoriin jäähdyttimen kautta. Reaktoreiden operointipaine vaihtelee reaktorityypin ja reaktorin syötön mukaan siten, että tyypillisesti pyritään pitämään 15 reaktioseos nestefasissa.

Tislauskolonnina voidaan käyttää mitä tahansa tislaukseen sopivaa tislaus-kolonia. Tällaisia tislauskolonneja ovat esimerkiksi täyttekappale-, venttiilipohja-, seulapohja- ja kellopohjakolonnit.

20 20 Edullisia prosessikonfiguraatioita ovat mm. seuraavat:

25 Keksinnön ensimmäisen edullisen sovellusmuodon mukaan (kuvio 1) isobuteeni dimeroidaan prosessissa, joka käsittää ainakin yhden reaktorin ja ainakin yhden siihen yhdistetyn tislauskolonnin. Mainittu reaktori toimii samalla esireaktorina, jolloin isobuteenipitoinen hiilivetyvirta syötetään suoraan reaktoriin.

30 Keksinnön toisen edullisen sovellusmuodon mukaan (kuvio 2) alkoholi ja reagoimattomat hiilivedyt otetaan talteen tislausvyöhykkeen ylitteenä. Ylite johdetaan alkoholin talteenottoon, mistä alkoholi kierrätetään dimerointireaktioon.

Keksinnön kolmannen edullisen sovellusmuodon mukaan alkoholina käytetään etanolia tai metanolia. Tällöin isobuteenin dimeroitumisen lisäksi mainitut alkoholit reagoivat isobuteenin kanssa, jolloin muodostuu tertiaäristä butyylieetteriä. Dimeerien muodostumista

reaktiossa voidaan edistää nostamalla lämpötilaa reaktion aikana. Ja, jossa on runsaasti tertiääristä eetteriä, otetaan sivu-ulosottona kolonnista ja kierrätetään takaisin reaktiovyöhykkeeseen. Eetteri toimii happipitoisena komponenttina ja hajoaa reaktorissa osittain alkoholiksi ja isobuteeniksi. Mikäli kaikki eetteri kierrätetään takaisin reaktiovyöhykkeeseen saadaan tislausvyöhykkeen pohjatuotteena di-isobuteenia (kuvio 3). Isobuteenin konversion nostamiseksi voidaan eräiden edellä esitettyjen tislaimien sisälle sijoittaa katalyyttiä, jolloin eetterinmuodostus tehostuu.

Keksinnön neljännen edullisen sovellusmuodon mukaan valmistusprosessilla tuotetaan sekä di-isobuteenia että tertiääristä eetteriä. Tällöin alkoholina täytyy syöttää sellaista alkoholia, joka reagoi isobuteenin kanssa (esim. metanol ja etanol). Reaktiolämpötilan laskeminen reaktion aikana edistää tertiäärisen eetterin muodostusta. Tislausvyöhykkeen pohjatuotteena otetaan talteen seos, joka sisältää di-isobuteenia ja tertiäärisiä eettereitä siten, että di-isobuteenin osuus isobuteenin reaktiotuotteista on 20 - 95 paino-%. Jos tertiääristä eetteriä otetaan talteen joudutaan alkoholia syöttämään lisää, jotta saadaan säilytettyä dimeroitumisreaktiolle suotuisat olosuhteet. Alkoholi voidaan syöttää joko suoraan reaktiovyöhykkeeseen tai tuoresyötön mukana.

Keksinnön viidennen edullisen sovellusmuodon mukaan olosuhteet reaktoreissa voidaan optimoida tilanteen mukaisesti. Tuotettaessa vain dimeeriä ja trimeeriä on edullista käyttää korkeampaa lämpötilaa (80-120 °C) verrattuna tilanteeseen, jossa halutaan tuottaa myös MTBE:tä (50-70 °C).

Oheisissa piirustuksissa on tarkemmin havainnollistettu keksinnön vaihtoehtoisia soveltuusmuotoja, jolloin kuvioiden viitenumeroista 1, 11, 21, 22, 31, 32, 33, 41, 42, 43, 51, 52, 61, 62, 71, 72 ja 81 tarkoittavat reaktoria, 5, 15, 25, 35, 36, 37, 45, 46, 55, 56, 65, 66, 75, 76, 77 ja 85 tarkoittavat tislauskolonnia ja 18 tarkoittaa alkoholin talteenottolaitteistoa.

30 Muiden merkintöjen tarkoitus käy ilmi seuraavasta selostuksesta.

Prosessin perusratkaisu on esitetty kuviossa 1. Isobuteenipitoinen tuoresyöttö F1 ohjataan reaktorin 1 kautta tislauskolonniin 5. Syöttöpohja on kolonniin keskivaiheilla. Tislauskolonniin ajoparametrit ovat sellaiset, että kolonniin keskiosaan muodostuu vyöhyke, jossa

on runsaasti tertääristä eetteriä ja alkoholia. Tertiäärisen eetteri ja alkoholi otetaan ulos kolonniin sivusta ja palautetaan tuoresyöttöön kierrätysvirtana R1. Tislauskolonniin pohjatuotteena B1 saadaan isobuteenin oligomeereja. Iso-oktaania saadaan, kun hydrataan isobuteenin dimeerit.

5

Kierrätysvirran suuruus on edullisimmin 1..5 -kertainen tuoresyöttöön verrattuna. Tavoitteena onkin saada MTBE kiertoon mahdollisimman täydellisesti, jolloin hydraukseen ohjattava pohjatuote B1 koostuisi lähes pelkästään isobuteenin oligomeereista.

10 Perusratkaisuun on toisen edullisen sovellutusmuodon mukaisesti lisätty alkoholin talteenottoyksikkö. Tällainen prosessi on esitetty kuviossa 2. Tislauskolonniin 15 ylité D1 johdetaan alkoholin talteenottoon, missä yli jäänyt alkoholi erotetaan reagoimattomista hiilivedyistä ja johdetaan takaisin tuoresyöttöön kierrätysvirtana R2.

15 Kuviossa 3 on esitetty kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukainen ratkaisu. Kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukaan alkoholina käytetään etanolia tai metanolia, jotka molemmat siis reagoivat isobuteenin kanssa muodostaen tertäärisen eetterin. Sivureaktoriin 22 johdetaan tislauskolonniista 25 jae, jossa on runsaasti eetteriä. Tertiäärisen eetteri hajotetaan sivureaktorissa isobuteeniksi ja alkoholiksi. Tislauskolonniin 20 yläosasta otettava virta D1 koostuu pääosin kevyemmistä hiilivedyistä. Tislauskolonniin ylitteessä R1 on samoin kevyempiä hiilivetyjä sekä alkoholia. Ylité R1 kierrätetään takaisin dimerointiin. Tuotevirta otetaan talteen kolonniin pohjalta, mistä se ohjataan hydraukseen.

25 Prosessin voi toteuttaa myös kuviossa 4 esitettyllä systeemillä. Tässä ratkaisussa isobuteenin dimeerejä poistetaan prosessista jo varsin aikaisessa vaiheessa. Ratkaisun mukaan tuoresyöttö ohjataan esireaktoriin 31 kautta tilauskolonniin 35. Kolonniin isobuteenin dimeerejä sisältävä pohjatuote B1 johdetaan hydraukseen ja ylité johdetaan reaktoriin 32, jonka tuotevirta puolestaan ohjataan toiseen tislauskolonniin 36. Toisen tislauskolonniin pohjatuote B2 johdetaan hydraukseen, sillä sekä sisältää isobuteenin dimeerejä. 30 Tislauskolonniista 36 otetaan myös sivuvirta R1, joka kierrätetään takaisin tuoresyöttöön. R1 sisältää pääasiassa inerttejä hiilivetyjä ja eetteriä. Tislauskolonniin ylité johdetaan edelleen reaktoriin 33, jonka tuotevirta puolestaan ohjataan kolmanteen tislauskolonniin 37. Kolmannen tislauskolonniin pohjatuote R2 kierrätetään takaisin tuoresyöttöön. Tisleenä tästä kolonniista saadaan pääasiassa inerttejä hiilivetyjä.

Eräs vaihtoehtoinen ratkaisu on esitetty kuviossa 5, jossa reaktio on jaettu kahteen vaiheeseen ja tuotetta poistetaan jo ensimmäisen vaiheen jälkeisessä erotusosassa. Kuvatussa prosessissa isobuteenipitoinen tuoresyöttö johdetaan esireaktoreiden 41 ja 42 5 kautta tislauskoloniin 45. Kolonnin pohjatuote B1 sisältää halutun tuotteen eli isobuteenin oligomeereja, joista di-isobuteeni voidaan hydrata iso-oktaaniksi sekä eetterijakeen. Kolonnin ylité R1 johdetaan reaktoriin 43, jonka tuotevirta ohjataan toiseen tislauskoloniin 46. Kolonniin 46 pohjatuote R3 kierrätetään tuoresyöttöön F1. Tällainen ratkaisu tehostaa dimeroitumista, sillä R3 sisältää eettereitä. Tislauskoloni 46:n ylité 10 sisältää kevyitä hiilivetyjä ja alkoholia, joten tällaisella laitteistolla operoitaessa edullisimmin lisätään yksikkö, jossa alkoholi saadaan otettua talteen ja mahdollisesti se voidaan kierrättää takaisin syöttöön.

Erään vaihtoehtisen ratkaisun mukaan erotusosa on jaettu kahteen osaan, joista 15 ensimmäinen erottaa raskaammat aineosat (eetterit ja oligomeerit) kevyistä hiilivedyistä ja jälkimmäinen alkoholin ja C₃-hiilivedyt toisistaan. Prosessi on esitetty kuviossa 6. Siinä tuoresyöttö F1 johdetaan reaktoreiden 51 ja 52 kautta tislauskoloniin 55. Tislauskoloniin sivusta otetaan ulos virta R2, joka sisältää eetteripitoisen jakeen. R2 kierrätetään takaisin prosessiin siten, että se syötetään joko ennen esireaktoreita tai niiden välissä. 20 Tislauskoloni 55:n pohjatuote B1 sisältää isobuteenin oligomeereja sekä eettereitä. Kolonnin ylité D1 johdetaan toiseen tislauskoloniin 56, jossa sivusta otetaan ulos alkoholipitoinen virta R1. Tislauskoloni 56:n pohjatuote B2 sisältää reagoimattomat C₄-hiilivedyt ja ylité D2 puolestaan C₃-hiilivedyt.

25 Edellä kuvatun ratkaisun muunnelma on esitetty kuviossa 7. Kuvion kuvaamassa prosessissä erotus suoritetaan toisessa järjestyksessä, jolloin ensimmäisessä tislauskoloniissa 65 erotetaan ylitteeseen D1 kevyemmät C₃-hiilivedyt ja pohjatuotteeseen B1 raskaammat hiilivedyt. Tislauskoloniin sivusta otetaan ulos alkoholia sisältävä virta R1, joka kierrätetään takaisin tuoresyöttöön F1. Jälkimmäisessä tislauskoloniissa 66 erotetaan 30 ylitteeseen D2 reagoimattomat C₄-hiilivedyt ja pohjatuotteena B2 saadaan isobuteenin oligomeereja, jotka ohjataan hydraukseen, jolloin saadaan iso-oktaania. Jälkimmäisen tislauskoloniin sivusta otetaan ulos virta R2, joka sisältää runsaasti eetteriä. R2 kierrätetään takaisin dimerointiin siten, että se syötetään joko ennen reaktoreja 61 ja 62 tai niiden

välissä.

Edelleen kehiteltyä kuviossa 7 esitetyt prosessi käsittää myös tislauskolonnin, jossa isobuteenin oligomeerien ja eetterien seos tislataan erilleen. Tällainen prosessi on esitettynä 5 kuviossa 8. Kuviosta huomataan, että prosessissa on nyt kolme tislauskolonia, joista 77 erottaa eetterit ja isobuteenin oligomeerit toisistaan. Voidaan myös havaita, että tislauskolonnin ylitys voidaan joko kierrättää takaisin dimerointiin (virta R2) tai ottaa talteen (virta D3).

Keksinnön havainnollistamiseksi esitetään seuraavassa kolme laskennallista esimerkkiä. 10 Kriteerit esimerkeille on asetettu siten, että syöttö on dehydrauksen tuotetta vastaavaa seosta, jossa on 45 paino-% isobuteenia, 50 paino-% isobutaania ja muita inerttejä C₄ hiilivetyjä, 4 paino-% C₃- ja kevyempiä hiilivetyjä ja 1 paino-% C₅- ja raskaampia hiilivetyjä. Esimerkissä on oletettu hiilivetysyötön (ilman metanolia) kokonaisvirraksi 100 000 kg/h

15 Kriteerinä on pidetty 95 %:n isobuteenikonversiota.

Esimerkki 1

20 Kuvion 9 mukaisen laitteiston toimintaa simuloitiin iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetytöstä. Esimerkin laitteistolla pyritään simuloimaan tunnetun tekniikan mukaista järjestelmää.

25 Syötetyt metanolin ja isobuteenin moolisuhdeksi on valittu julkaisun EP-A-0 745 576 esimerkeissä tällaiselle syötölle sopivaksi mainittu minimiarvo: 0,45.

30 Siten metanolia siis syötetään 11751 kg/h. Koska isobuteenikonversio on pyritty saamaan korkeaksi ja on pyritty korkeaan di-isobuteenisaantoon, on jouduttu käyttämään erittäin suurta määriä katalyyttiä. Taulukossa 1 on esitetty kokonaissyötön F1 ja tuotevirran B1 massavirrat ja massaosuudet komponenteittain.

Taulukko 1

Pääkomponentit	F1		B1	
	Kg/h	Massaos.	Kg/h	Massaos.
Isobuteeni	45000	0,4033	383,9	0,0070
Isobutaani	50000	0,4481	4156,3	0,0756
MeOH	11571	0,1037	0,3	0,0000
MTBE	0	0,0000	13640,4	0,2480
Dimeerit	0	0,0000	30182,4	0,5488
Trimeerit	0	0,0000	3737,7	0,0680
Tetrameerit	0	0,0000	347,4	0,0063
C ₃ -hiilivedyt	4000	0,0359	0,2	0,0000
C ₅ -hiilivedyt	1000	0,0090	999,7	0,0182
Yht.	111571	1	55000	0,97

Tuloksista huomataan, että tuotteessa on suuria määriä trimeeriä ja MTBE:tä. Jos MTBE haluttaisiin hajottaa kokonaan, reagoisi myös suurin osa di-isobuteenista tri-isobuteeniksi ja sitä raskaammiksi oligomeereiksi.

Tämän perusteella tunnettu teknologia ei sovellu puhtaan di-isobuteenin valmistamiseen.

Esimerkki 2

10

Kuvion 1 mukaisen laitteiston toimintaa simuloitiin iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetyvirrasta.

15

Esimerkissä osoitetaan, että palauttamalla prosessin alkupäähän virta, joka sisältää MTBE:tä ja metanolia sekä reagoimatonta isobuteenia, saadaan di-isobuteenisaantoa parannetuksi ja silti tuotevirta on laadultaan kelvollista ja valtaosa tuotteesta on di-isobuteenia.

20

Taulukossa 2 on esitetty kunkin virran osalta eri komponenttien massavirrat ja massamuodot.

Taulukko 2

	F1		R1		B1	
Pääkomponentit	Kg/h	Massaos.	Kg/h	Massaos.	Kg/h	Massaos.
Isobuteeni	45000	0,4425	20469,1	0,0292	0,1	0,0000
Isobutaani	50000	0,4916	417994,3	0,5971	1,3	0,0000
MeOH	1700	0,0167	1593,9	0,0023	0,0	0,0000
MTBE	0	0	86973,3	0,1242	801,3	0,0184
Dimeerit	0	0	73,4	0,0001	38821,8	0,8925
Trimeerit	0	0	0,0	0,0000	3625,3	0,0833
Tetrameerit	0	0	0,0	0,0000	97,6	0,0022
C ₃ -hiilivedyt	4000	0,0393	3873,7	0,0055	0,0	0,0000
C ₅ -hiilivedyt	1000	0,0098	168845,8	0,2412	66,3	0,0015
Yht.	101700	1	700000	0,9998	43500,0	0,998

Esimerkki 3

5

Kuvion 4 mukaisen laitteiston toimintaa simuloitiin iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetyvirrasta.

10 Tässä ratkaisussa dimeerit erotetaan reaktorien läpi kulkevasta virrasta suhteellisen lähellä reaktoriketjun alkupäätä. Valtaosa reaktiosta tapahtuu aivan reaktorisysteemin alkupäässä joten on mahdollista poistaa suurin osa syntyvistä dimeereistä suhteellisen lyhyen viipymäajan jälkeen. Tällöin ne eivät ehdi reagoida suuressa määrin edelleen trimeereiksi ja raskaammiksi komponenteiksi. Tässäkin ratkaisussa on palautetaan MTBE-pitoinen virta kahdesta jälkimmäisestä tislauskolonnista.

15

Taulukossa 3 on esitetty kokonaissyöttövirran ja kiertäysvirtojen massavirrat sekä niiden koostumus eri komponenttien massaosuuksina.

Taulukko 3

	F1		R1		R2	
Pääkomponentit	Kg/h	Massaos.	Kg/h	Massaos.	Kg/h	Massaos.
Isobuteeni	45000	0,4484	6988,9	0,0424	0,0	0,0000
Isobutaani	50000	0,4983	67402,9	0,4085	0,0	0,0000
MeOH	350	0,0035	480,0	0,0029	0,4	0,0001
MTBE	0	0,0000	60463,7	0,3664	2995,9	0,7702
Dimeerit	0	0,0000	847,4	0,0051	764,6	0,1966
Trimeerit	0	0,0000	0,0	0,0000	96,4	0,0248
Tetrameerit	0	0,0000	0,0	0,0000	1,5	0,0004
C ₃ -hiilivedyt	4000	0,0399	942,6	0,0057	0,0	0,0000
C ₅ -hiilivedyt	1000	0,0100	27848,4	0,1688	31,0	0,0080
Yht.	100350	1	165000	0,9998	3889,9	1

5 Taulukossa 4 on esitetty tuotevirtojen B1 ja B2 koostumukset.

Taulukko 4

	B1		B2	
Pääkomponentit	Kg/h	Massaos.	Kg/h	Massaos.
Isobuteeni	0,7	0,0000	0,0	0,0000
Isobutaani	2,3	0,0001	0,0	0,0000
MeOH	0,0	0,0000	0,0	0,0000
MTBE	401,7	0,0145	2,5	0,0002
Dimeerit	24804,1	0,8922	14828,2	0,9385
Trimeerit	2507,6	0,0902	911,9	0,0577
Tetrameerit	56,2	0,0020	17,5	0,0011
C ₃ -hiilivedyt	0,0	0,0000	0,0	0,0000
C ₅ -hiilivedyt	24,9	0,0009	0,1	0,0000
Yht.	27800	0,9999	15800	0,9975

Esimerkki 5

Metanolin ja MTBE:n käyttäytymistä sivureaktioiden vaimennuksessa tutkittiin 5 suorittamalla kaksi koetta keskenään samanlaisilla koejärjestelyillä. Lähtöaineena käytettiin seosta, jossa oli 45 % isobuteenia ja 55 % isobutaania.

Kun lähtöaineseokseen lisättiin metanolia suhteessa 0,1 moolia metanolia/mooli 10 isobuteenia, syntyi tuoteseos jossa oli kokeen lopussa mm n. 26,3 % di-isobuteenia ja 10,8 % tri-isobuteenia.

Kun lähtöaineseokseen lisättiin metanolin sijaan vastaavassa suhteessa MTBE:tä, kokeen lopussa seoksessa oli n. 28,8 % di-isobuteenia ja 11,2 % tri-isobuteenia.

15 Koska käytetty happipitoisen aineen määrä oli suhteellisen alhainen, ei tuotteen koostumusta voida pitää hyvänä, mutta edellä esitetystä havaitaan, että paitsi alkoholi, myös muut oksygenaattitähkäisevät di-isobuteenin oligomeroitumista, osin jopa paremmin kuin alkoholi.

Patenttivaatimuksset:

1. Menetelmä iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteeni-pitoisesta hiilivetyötöstä, jonka menetelmän mukaan

5 - hiilivetyöttö saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa oksygenaatin läsnäollessa sellaisissa olosuhteissa, joissa ainakin osa isobuteenista dimeroituu di-isobuteeniksi, ja

 - muodostunut di-isobuteeni otetaan talteen ja hydrataan iso-oktaaniksi,
tunneltu siitä, että

10 - isobuteeni dimeroidaan sellaisen järjestelmän reaktiovyöhykkeessä, joka koostuu ainakin yhdestä ainakin yhden reaktorin käsittävästä reaktiovyöhykkeestä ja ainakin yhdestä ainakin yhden tislauskolonniin käsittävästä tislausvyöhykkeestä,

 - isobuteenipitoisen hiilivedyn tuoresyöttö johdetaan reaktoriin,

15 - reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislausvyöhykkeeseen, jossa di-isobuteeni erotetaan poisteesta, ja

 - tislausvyöhykkeestä otetaan oksygenaattia sisältävä virta, joka palautetaan dimerointiin.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalyyttinä käytetään hapanta ioninvaihtohartsia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että oksygenaattina käytetään alkoholia, jonka hiililuku on pienempi kuin 5.

25 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että prosessiin syötetään alkoholia isobuteenin oligomerointi-reaktoiden hidastamiseksi ja katalyytin myrkyttymisen vähentämiseksi.

30 5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että prosessiin syötetään alkoholia muodostavaa ainetta.

6. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytetään alkoholia, joka ei merkittävästi reagoi isobuteenin kanssa, kuten tert-butanolia.

7. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään alkoholia, joka reagoi isobuteenin kanssa muodostaen eetterituotteen.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa alkoholina käytetään metanolia tai 5 etanolia, t u n n e t t u siitä, että alkoholin ja isobuteenin reaktiosta saatava tertiääriinen butyyylieetteri johdetaan reaktiovyöhykkeeseen, jossa se hajotetaan isobuteeniksi ja metanoliksi tai etanoliksi.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 3 – 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 10 reaktiovyöhykkeeseen syötetään tuorettä alkoholia.

10. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isobuteenin dimeerien osuus isobuteenin oligomeereistä on ainakin 80 %.

15 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dimerointiin tislausvyöhykkeestä palautettavan virran massavirta on 0,1...10-kertainen, edullisesti 1...5-kertainen suhteessa isobuteenin tuoresyöttöön.

20 12. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausvyöhykkeestä erotettava sivuvirta sisältää korkeintaan 80 paino-% eetteriä.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausvyöhykkeestä erotettava sivuvirta yhdistetään isobuteenin tuoresyöttöön.

25 14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausvyöhykkeestä erotettava sivuvirta johdetaan reaktiovyöhykkeeseen.

15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausvyöhykkeestä erotettava sivuvirta otetaan syöttöpohjaa ylemmältä pohjalta.

30 16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että di-isobuteeni otetaan talteen tislausvyöhykkeen pohjatuotteena.

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

reagoimattomat hiilivedyt otetaan talteen tislausvyöhykkeen ylitteenä, josta ne johdetaan alkoholin talteenottoon hiilivetyjen ja alkoholin talteenottamiseksi, minkä jälkeen alkoholi kierrätetään dimerointireaktioon.

5 18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isobuteeni saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa 50 - 120 °C:ssa.

10 19. Patenttivaatimuksen 3, 4, 7 tai 8 mukainen menetelmä, jossa alkoholina käytetään metanolia tai etanolia, t u n n e t t u siitä, että tislausvyöhykkeen pohjatuotteenä otetaan talteen di-isobuteenia, joka hydrataan iso-oktaaniksi, jolloin ainakin oleellisesti kaikki dimeriinnista saatava tertiaärinen butyylieetteri kierrätetään sivureaktorin ja tislauskolonniin välillä, jolloin eetteri hajoaa reaktorissa osittain isobuteeniksi ja alkoholiksi.

15 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pohjatuote sisältää isobuteenin dimeerejä ja trimeerejä, jolloin dimeerien suhde trimeereihin on painon perusteella 99:1...80:20.

20 21. Jonkin patenttivaatimuksen 18 - 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötilaa korotetaan reaktion aikana dimeerien muodostumisen edistämiseksi.

25 22. Patenttivaatimuksen 3, 4, 7, 8 tai 18 mukainen menetelmä, jossa alkoholina käytetään metanolia tai etanolia, t u n n e t t u siitä, että isobuteeni saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa 50 - 120 °C:ssa, jolloin lämpötilaa lasketaan reaktion aikana iso-oktaanin ja tertiaärisen butyylieetterin tuottamiseksi.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislauskolonniin pohjatuotteenä otetaan talteen di-isobuteenin ja tertiaärisen eetterin seos, jossa di-isobuteenin osuus isobuteenin reaktiotuotteista on 20 - 95 paino-%.

30 24. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiovyöhyke käsittää putkireaktorin, jossa on ioninvaihtohartsilla täytetyt reaktioputket, joita jäähdytetään, tai kiintopetireaktorin ja jäähdyttimen yhdistelmän, jossa osa kiintopetireaktorin poisteesta kierrätetään takaisin reaktoriin jäähdyttimen kautta.

25. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi reaktiovyöhyke on varustettu jäähdytyskierrolla.

26. Hiilivetyseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

5 – ainakin 85 paino-% di-isobuteenia,
 – 10 – 6 paino-% isobuteenin trimeereitä,
 – alle 1 paino-% isobuteenin tetrameereitä, ja
 – 2 – 0,02 paino-% MTBE:tä.

10 27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen hiilivetyseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

 – ainakin 90 paino-% di-isobuteenia,
 – 8 – 6 paino-% isobuteenin trimeereitä,
 – alle 0,2 paino-% isobuteenin tetrameereitä, ja
 – 1 – 0,02 paino-% MTBE:tä.

15

28. Polttoainekomponentti, joka sisältää iso-oktaania (2,2,4-trimetyylipentaania) ja jonka oktaaniluku (RON) on ainakin 95, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

 – 10 – 6 paino-% hydrattuja isobuteenin trimeereitä, ja
 – ainakin 85 paino-% trimetyylipentaaneja, joista

20

 – ainakin 65 paino-% on iso-oktaania.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen polttoainekomponentti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

 – 8 – 6 paino-% hydrattuja isobuteenin trimeereitä, ja
25 – ainakin 90 paino-% trimetyylipentaaneja, joista
 – ainakin 65 paino-% on iso-oktaania.

30. Patenttivaatimuksen 28 tai 29 mukainen polttoainekomponentti, t u n n e t t u siitä, että trimetyylipentaaneista ainakin 85 paino-%, edullisesti 95 paino-% on iso-oktaania.

31. Jonkin patenttivaatimuksen 28 – 30 mukainen polttoainekomponentti, t u n n e t t u siitä, että sen oktaaniluku (RON) on 98-100.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av isooktan från en inmatning av isobuten-haltigt kolväte, enligt vilket förfarande

- kolväteinmatningen bringas i beröring med en sur katalyt i närvaro av ett oxygenat under sådana förhållanden, i vilka åtminstone en del av isobutenen dimeriseras till di-isobuten, och
- den bildade di-isobutenen tas tillvara och hydreras till isooktan,

kännetecknat av att

- isobuten dimeriseras i ett sådant systems reaktionszon som består av åtminstone en reaktionszon, som omfattar åtminstone en reaktor, och av åtminstone en destilleringszon, som omfattar åtminstone en destilleringskolonn,
- en nyinmatning av isobutenhaltigt kolväte leds till reaktorn,
- reaktionszonens rejekt leds till destilleringszonens, vari di-isobutenen separeras från rejektet, och
- från destilleringszonens uttas en ström innehållande oxygenat, som återförs till dimeriseringen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att som katalyt används sur jonbytsharts.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, kännetecknat av att som oxygenat används alkohol, vars kolantal är mindre än 5.

25 4. Förfarande enligt patentkravet 3, kännetecknat av att till processens inmatas alkohol för att retardera isobutenens oligomeriseringsreaktioner och för att minska katalytens förgiftning.

30 5. Förfarande enligt patentkravet 3, kännetecknat av att till processen inmatas ett alkoholbildande ämne.

6. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4, kännetecknat av att det används alkohol, som inte betydelsefullt reagerar med isobuten, såsom tert-butanol.

5 7. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4, kännetecknat av att det används alkohol, som bildar en eterprodukt då den reagerar med isobuten.

10 8. Förfarande enligt patentkravet 7, vari som alkohol används metanol eller etanol, kännetecknat av att den tertiära butyletern som erhålls genom alkoholens och isobutenens reaktion leds till reaktionszonen, vari den sönderfalls till isobuten och metanol eller etanol.

15 9. Förfarande enligt något av patentkraven 3 – 8, kännetecknat av att till reaktionszonen matas ny alkohol.

10. Förfarande enligt patentkravet 4 eller 5, kännetecknat av att andelen av isobutenens dimerer i isobutenens oligomerer uppgår till åtminstone 80%.

20 11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknat av att den ströms massflöde som återförs till dimeriseringen från destilleringszonen är 0,1 - 10-faldig, företrädesvis 1 - 5-faldig i förhållande till isobutenens nyinmatning.

12. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8, kännetecknat av att sidostrommen, som separeras från destilleringszonen, innehåller högst 80 vikt-% eter.

25 13. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 12, kännetecknat av att sidostrommen, som separeras från destilleringszonen, sammanförs med isobutenens nyinmatning.

30 14. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 12, kännetecknat av att sidostrommen, som separeras från destilleringszonen, leds till reaktionszonen.

15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att sidostrommen, som separeras från destilleringszonen, tas från en botten som är högre än inmatningsbottnen.

5 16. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att di-isobutenen tas till vara som destilleringszonens bottenprodukt.

10 17. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att de icke reagerade kolvätena tas till vara som destilleringszonens excedent, varifrån de leds till alkoholens återvinning för tillvaratagande av kolvätena och alkoholen, varefter alkoholen cirkuleras till dimeriseringensreaktionen.

15 18. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att isobutenen bringas i beröring med en sur katalyt vid en temperatur av 50 – 120 °C.

19. Förfarande enligt patentkraven 3, 4, 7 eller 8, vari som alkohol används metanol eller etanol, **kännetecknat** av att som destilleringszonens bottenprodukt tillvaratas di-isobuten, som hydreras till isooktan, varvid åtminstone väsentligen all tertiär butyleter från dimeriseringen cirkuleras mellan sidoreaktorn och destilleringskolonnen, varvid etern sönderfaller i reaktorn delvis till isobuten och alkohol.

20 20. Förfarande enligt patentkravet 19, **kännetecknat** av att bottenprodukten innehåller dimerer och trimerer av isobuten, varvid dimerernas förhållande till trimererna är i viktförhållande 99:1 - 80:20.

25 21. Förfarande enligt något av patentkraven 18 – 20, **kännetecknat** av att reaktionstemperaturen höjs under reaktionen för att befrämja dimerbildningen.

30 22. Förfarande enligt patentkraven 3, 4, 7, 8 eller 18, vari som alkohol används metanol och etanol, **kännetecknat** av att isobutenen bringas i kontakt med en sur katalyt vid en temperatur av 50 – 120 °C, varvid temperaturen sänks under reaktionen för att producera isooktan och tertiär butyleter.

23. Förfarande enligt patentkravet 22, kännetecknat av att som destilleringskolonnens bottenprodukt tillvaratas en blandning av di-isobuten och tertiar eter, i vilken blandning di-isobutenens andel av isobutenens reaktionsprodukt är 20 – 95 vikt-%.

5

24. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknat av att reaktionszonen omfattar en rörreaktor med jonbyteshartsfyllda reaktionsrör, vilka avkyls, eller en kombination av en fastbäddsreaktor och en avkylare, vari en del av fastbäddsreaktors rejeck cirkuleras tillbaka till reaktorn via avkylaren.

10

25. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknat av att åtminstone en reaktionszon är utrustad med en kylslinga.

15

26. Kolväteblandning, kännetecknad av att den innehåller

- åtminstone 85 vikt-% di-isobuten,
- 10 – 6 vikt-% isobutentrimerer,
- under 1 vikt-% isobutentetramerer, och
- 2 – 0,02 vikt-% MTBE.

20

27. Kolväteblandning enligt patentkravet 26, kännetecknat av att den innehåller

- åtminstone 90 vikt-% di-isobuten,
- 8 – 6 vikt-% isobutentrimerer,
- under 0,2 vikt-% isobutentetramerer, och
- 1 – 0,02 vikt-% MTBE.

25

28. Bränslekomponent som innehåller isooktan (2,2,4-trimetylpenatan) och vars oktantal (RON) är åtminstone 95, kännetecknad av att den omfattar

- 10 – 6 vikt-% hydrerade isobutentrimerer, och
- åtminstone 85 vikt-% trimetylpenaner, av vilka
- åtminstone 65 vikt-% är isooktan.

30

29. Bränslekomponent enligt patentkravet 28, kännetecknat av att den omfattar

- 8 – 6 vikt-% hydrerade isobutentrimerer, och
- åtminstone 90 vikt-% trimetylpentaner, av vilka
- åtminstone 65 vikt-% är isooktan.

5

30. Bränslekomponent enligt patentkravet 28 eller 29, kännetecknat av att åtminstone 85 vikt-%, företrädesvis 95 vikt-% av trimetylpentanerna är isooktan.

10 31. Bränslekomponent enligt något av patentkraven 28 – 30, kännetecknat av att dess oktantal (RON) är 98-100.

106955

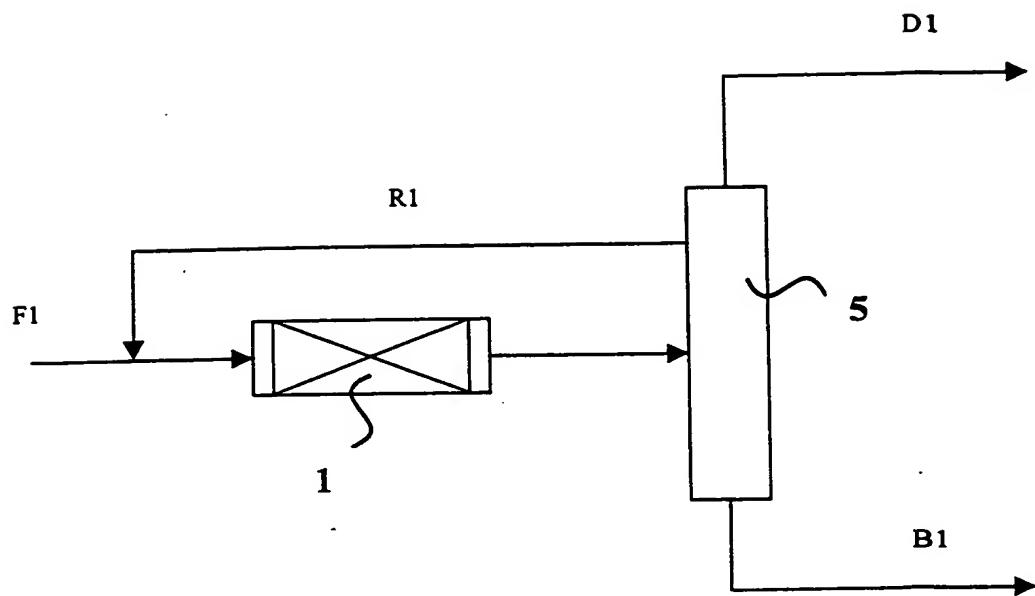


Fig. 1

106955

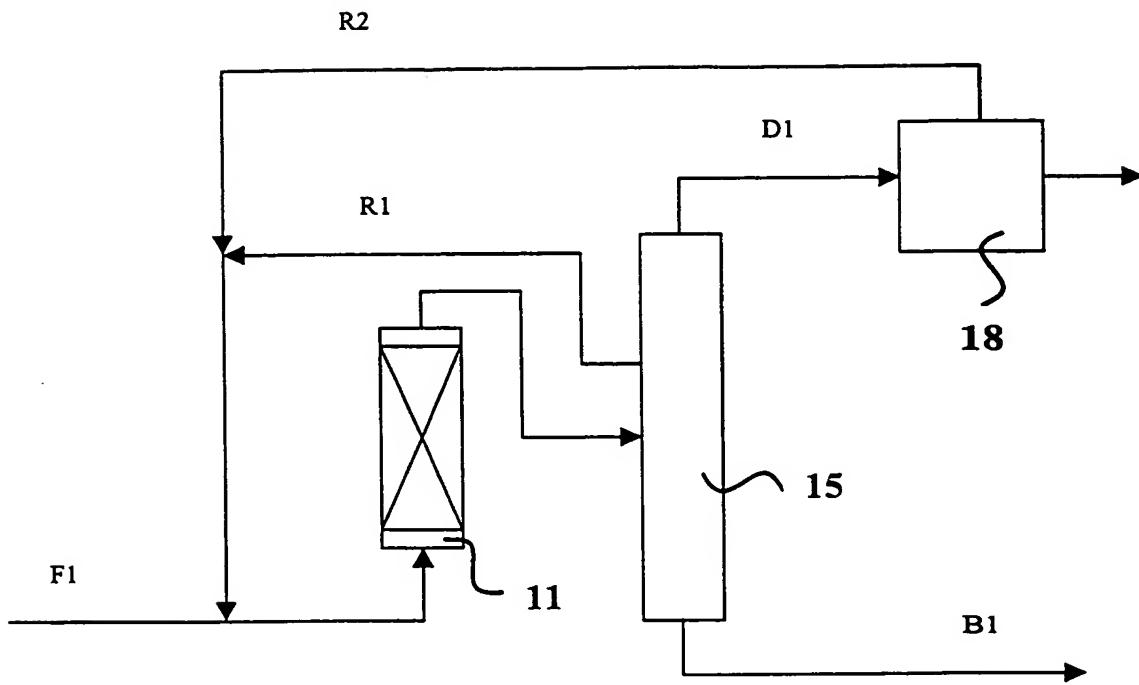


Fig. 2

106955

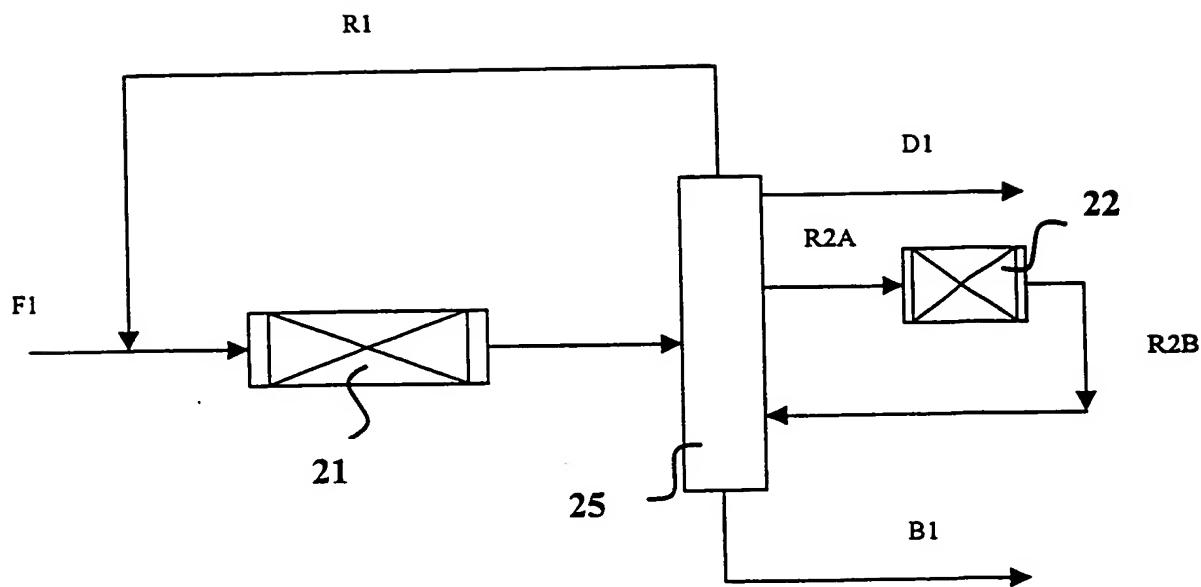


Fig. 3

106955

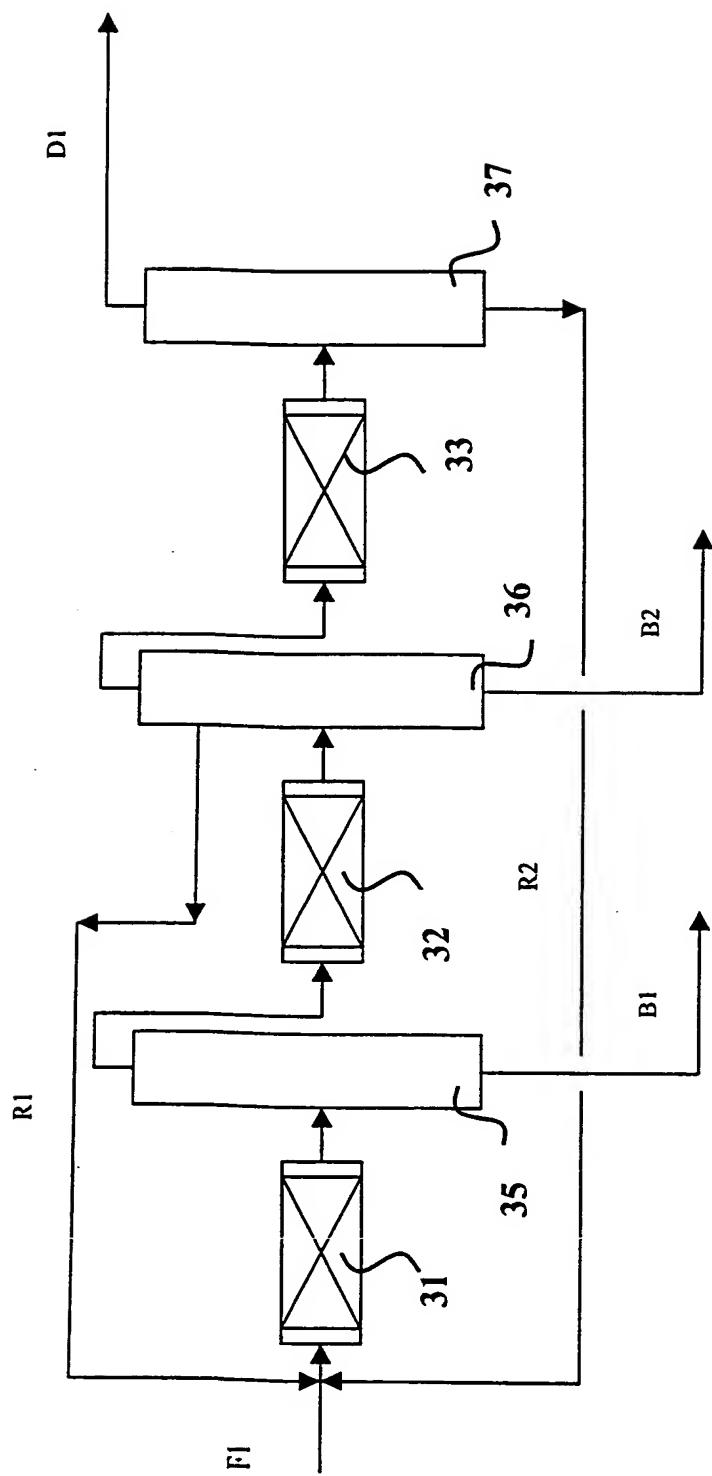


Fig. 4

106955

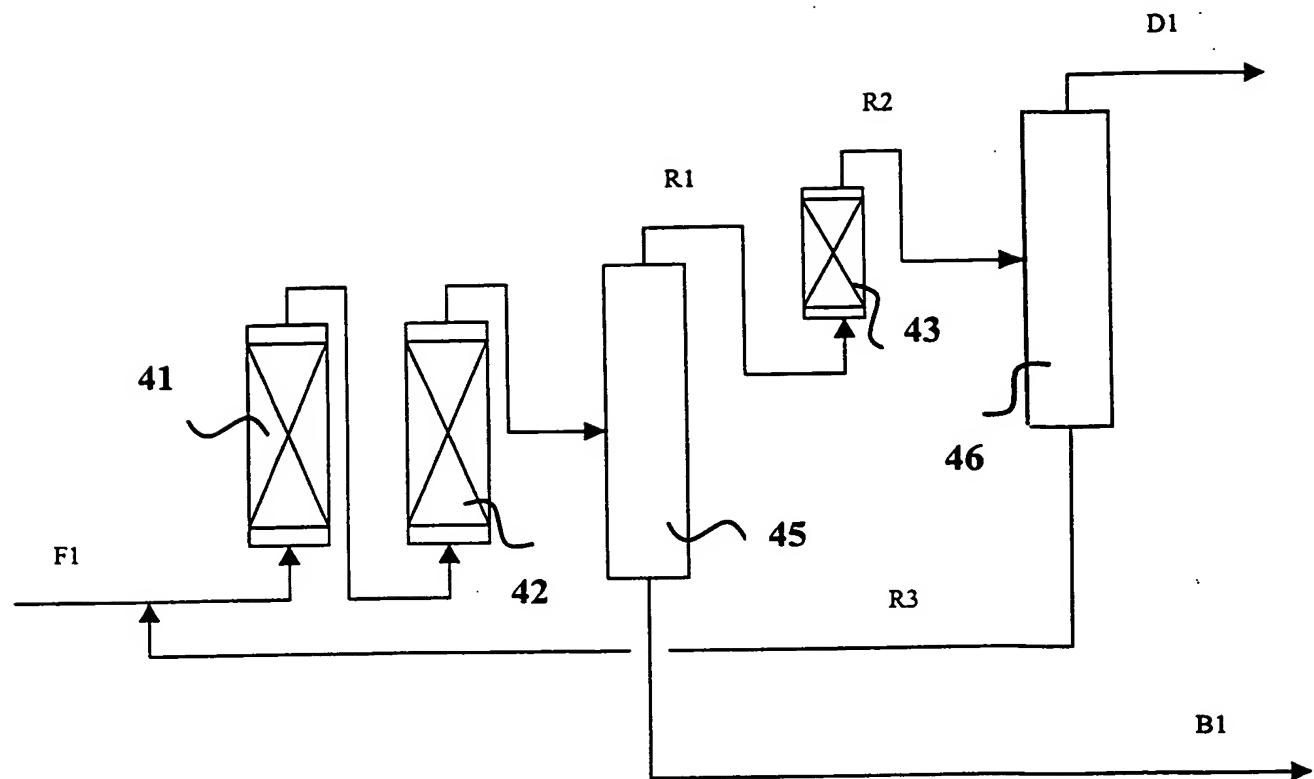


Fig. 5

106955

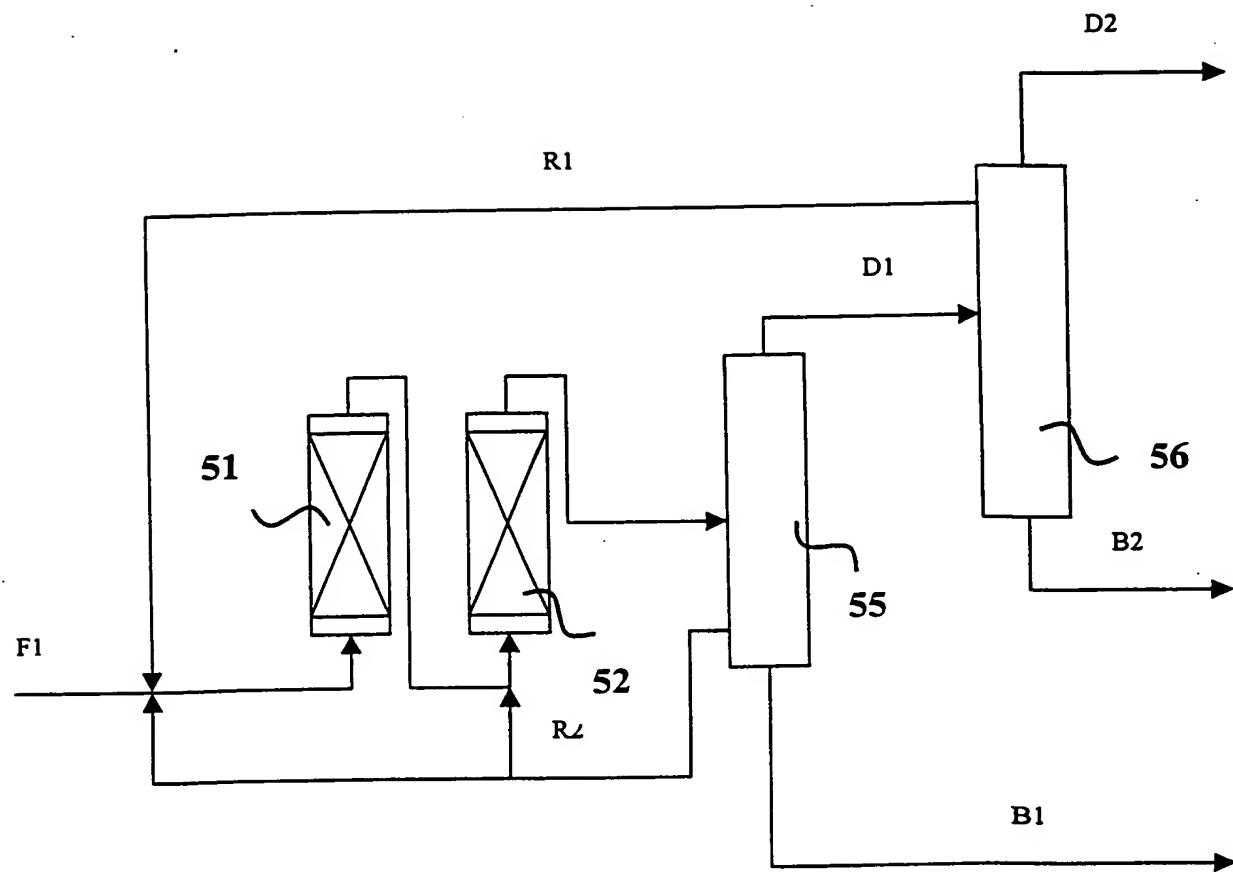


Fig. 6

106955

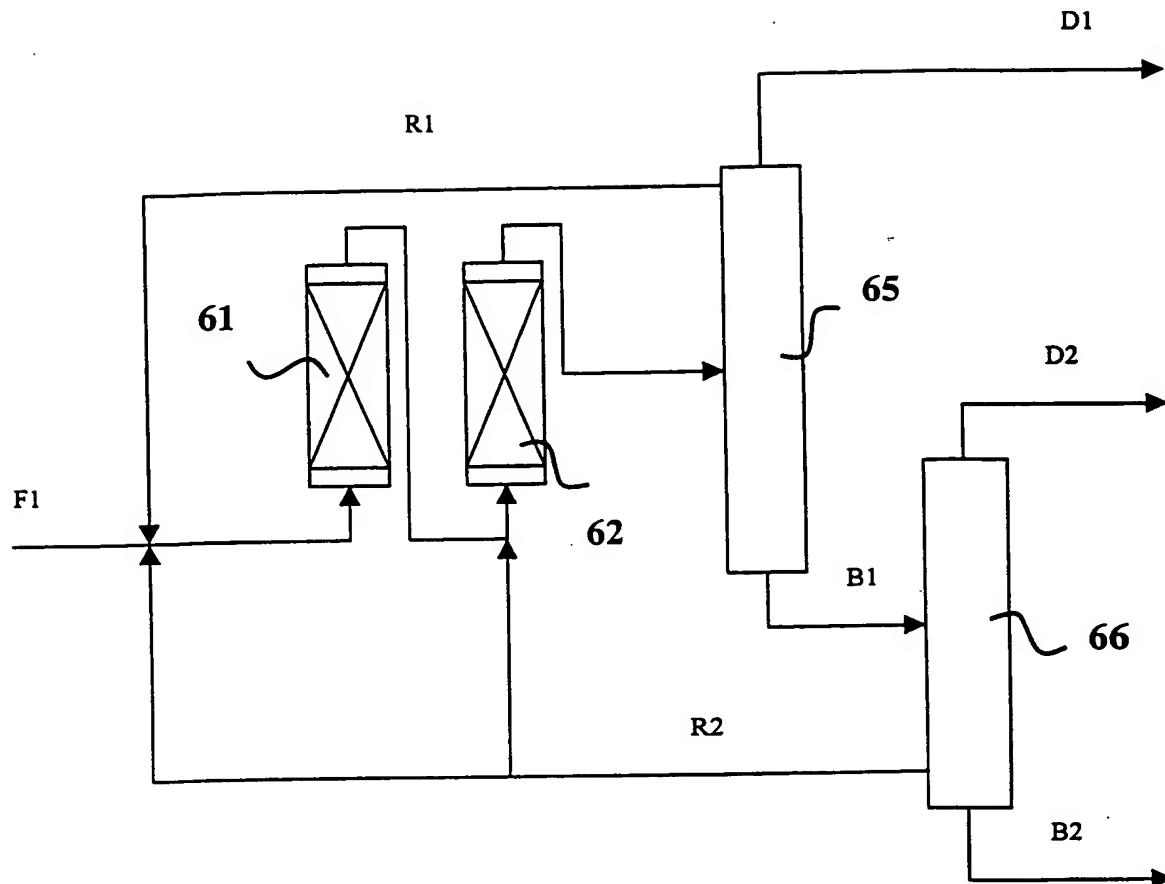


Fig. 7

106955

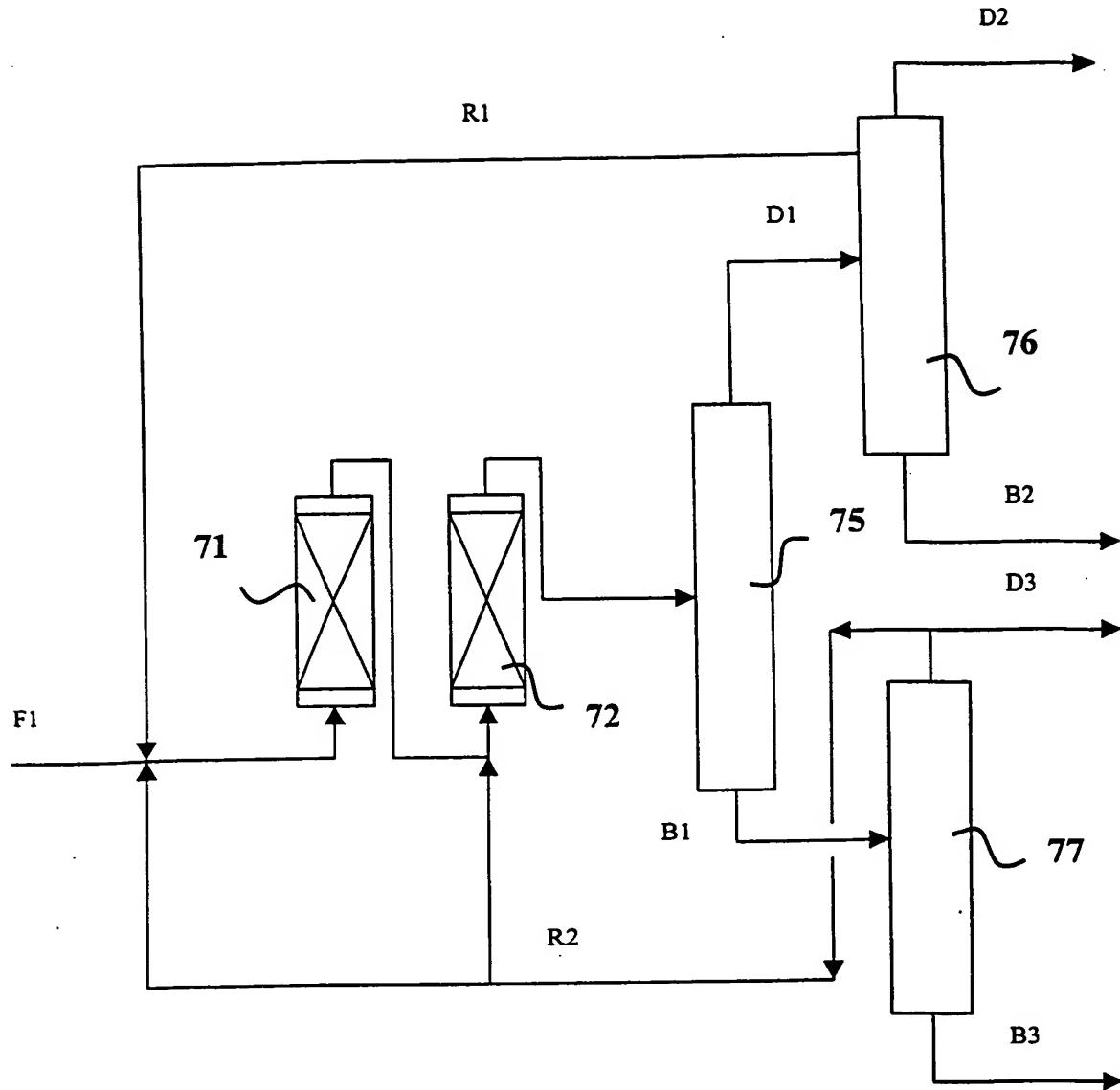


Fig. 8

106955

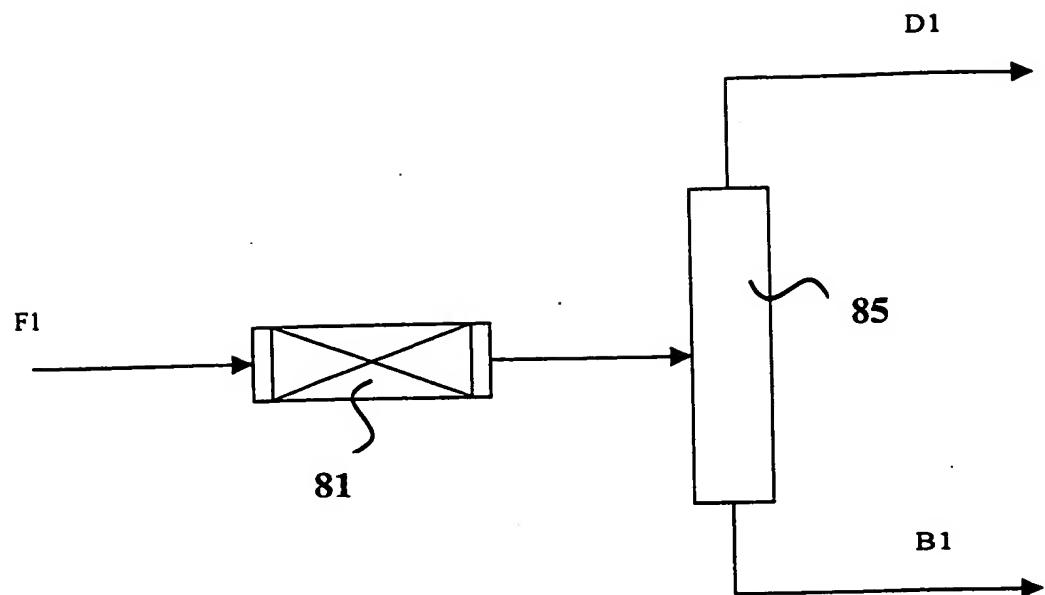


Fig. 9